

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-002990

(43)Date of publication of application : 09.01.2001

(51)Int.Cl.

C09D183/04
C09D133/00
C09D167/00
C09D169/00
C09D171/02
H01L 21/312
H01L 21/316

(21)Application number : 11-174345

(71)Applicant : JSR CORP

(22)Date of filing : 21.06.1999

(72)Inventor : AKIIKE TOSHIYUKI
GOTO KOHEI
YAMADA KINJI

(54) COMPOSITION FOR FORMING FILM, FORMATION OF FILM AND LOW- DENSITY FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a composition for forming a film having excellent dielectric constant characteristics, mechanical strength, etc.

SOLUTION: This composition for forming a film comprises (A) a silane compound which is a hydrolyzate and a condensate or either of the hydrolyzate and the condensate of at least one compound selected from the group consisting of a compound of the formula, $R_1aSi(OR_2)_4-a$ (R_1 is a hydrogen atom, a fluorine atom or a monofunctional organic group; R_2 is a monofunctional organic group; and a is an integer of 0-2) and a compound of the formula, $R_3b(R_4O)_3-bSi-(R_7)_d-Si(OR_5)_3-cR_6c$ (R_3 , R_4 , R_5 and R_6 are each the same or different and a monofunctional organic group; b and c are each the same or different and an integer of 0-2; R_7 is an oxygen atom or a group of $-(CH_2)_n$; n is 1-6; and d is 0 or 1), (B) a latent basic catalyst and (C) a compound which is compatible or dispersible in the component A and has 250-450° C decomposition temperature.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-2990

(P2001-2990A)

(43)公開日 平成13年1月9日(2001.1.9)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	サーチコード* (参考)
C 0 9 D 183/04		C 0 9 D 183/04	4 J 0 3 8
133/00		133/00	5 F 0 5 8
167/00		167/00	
169/00		169/00	
171/02		171/02	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平11-174345	(71)出願人	000004178 ジェイエスアール株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号
(22)出願日	平成11年6月21日(1999.6.21)	(72)発明者	秋池 利之 東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内
		(72)発明者	後藤 幸平 東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内
		(72)発明者	山田 欣司 東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 膜形成用組成物、膜の形成方法および低密度膜

(57)【要約】

【目的】 誘電率特性、機械強度等に優れた膜形成用組成物を得る。

【構成】 (A) シラン化合物が下記一般式(1)で表される化合物

* $R^1_n Si(OR^2)_{4-n}$ (1)

(R^1 は水素原子、フッ素原子または1価の有機基を示し、 R^2 は1価の有機基を示し、 a は0~2の整数を表す。)および下記一般式(2)で表される化合物

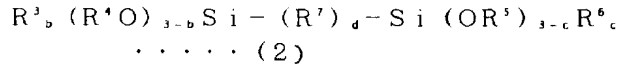
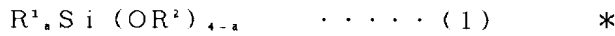
*
 $R^3_b (R^4O)_{3-b} Si - (R^7)_d - Si(OR^5)_{3-c} R^6_c$
(2)

(R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は、同一でも異なってもよく、それぞれ1価の有機基を示し、 b および c は、同一でも異なってもよく、0~2の数値を示し、 R^7 は酸素原子または $-(CH_2)_n-$ で表される基を示し、 n は1~6を、 d は0または1を示す。)からなる群より

選ばれる少なくとも1種の化合物の加水分解物および縮合物もしくはいずれか一方、(B)潜在性塩基触媒ならびに(C)前記(A)成分に相溶または分散し、沸点または分解温度が250~450℃である化合物を含むことを特徴とする膜形成用組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) シラン化合物が下記一般式(1)で表される化合物



(R¹、R⁴、R⁵およびR⁶は、同一でも異なってもよく、それぞれ1価の有機基を示し、bおよびcは、同一でも異なってもよく、0～2の数値を示し、R⁷は酸素原子または-(CH₂)_n-で表される基を示し、nは1～6を、dは0または1を示す。) からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物の加水分解物および縮合物もしくはいずれか一方、(B) 潜在性塩基触媒ならびに(C) 前記(A) 成分に相溶または分散し、沸点または分解温度が250～450℃である化合物を含むことを特徴とする膜形成用組成物。

【請求項2】 (A) 上記一般式(1)で表される化合物を2種以上使用することを特徴とする請求項1記載の膜形成用組成物。

【請求項3】 (C) 成分がポリアルキレンオキシド構造を有する化合物、アクリル系重合体、ポリエステル、ポリカーボネートおよびポリアンハイドライドからなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1記載の膜形成用組成物。

【請求項4】 さらに(D) 沸点250℃未満の有機溶媒を含むことを特徴とする請求項1記載の膜形成用組成物。

【請求項5】 請求項1記載の組成物を基板に塗布し加熱することを特徴とする膜の製造方法。

【請求項6】 請求項1記載の組成物を基板に塗布し、前記(D) 成分の分解温度未満の温度で加熱して(A) 成分を一部硬化させ、ついで前記(D) 成分の分解温度以上の温度で加熱を行い硬化することを特徴とする膜の形成方法。

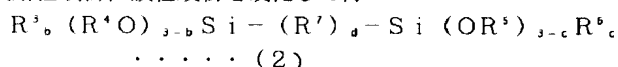
【請求項7】 請求項1記載の組成物を基板に塗布し、前記(D) 成分の分解温度以上の温度で(A) 成分を硬化させることを特徴とする膜の形成方法。

【請求項8】 請求項6～8記載の形成方法により得られる低密度膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、膜形成用組成物に関し、さらに詳しくは、誘電率特性、機械特性、保存安定性等に優れた膜形成用組成物、該組成物を硬化して得※



(R¹、R⁴、R⁵およびR⁶は、同一でも異なってもよく、それぞれ1価の有機基を示し、bおよびcは、同一でも異なってもよく、0～2の数値を示し、R⁷は酸素原子または-(CH₂)_n-で表される基を示し、n

* (R¹は水素原子、フッ素原子または1価の有機基を示し、R²は1価の有機基を示し、aは0～2の整数を表す。) および下記一般式(2)で表される化合物

※られる膜に関する。

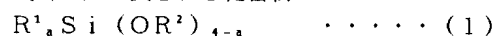
【0002】

【従来の技術】 従来、半導体素子等における層間絶縁膜として、CVD法等の真空プロセスで形成されたシリカ(SiO₂)膜が多用されている。そして、近年、より均一な層間絶縁膜を形成することを目的として、SOG(Spin on Glass)膜と呼ばれるテトラアルコキシランの加水分解生成物を主成分とする塗布型の絶縁膜も使用されるようになってきた。また半導体素子等の高集積化に伴い、有機SOGと呼ばれるオルガノポリシロキサンを主成分とする低誘電率の層間絶縁膜が開発されている。しかしながら、半導体素子等のさらなる高集積化に伴い、より優れた導体間の電気絶縁性が要求されており、したがって、より低誘電率の層間絶縁膜材料が求められるようになってきた。

【0003】 そこで、特開平6-181201号公報には、層間絶縁膜材料として、より低誘電率の絶縁膜形成用塗布型組成物が開示されている。かかる塗布型組成物は、吸水性が低く、耐クラック性に優れた半導体装置の絶縁膜を提供することを目的としており、その構成は、チタン、ジルコニウム、ニオブおよびタンタルから選ばれる少なくとも1種の元素を含む有機金属化合物と、分子内にアルコキシ基を少なくとも1個有する有機ケイ素化合物とを縮重合させてなる、数平均分子量が500以上のオリゴマーを主成分とする絶縁膜形成用塗布型組成物である。しかしながら、従来の無機系層間絶縁膜材料の誘電率は、3.0以上であり、高集積化には不十分であった。

【0004】 本発明は、誘電率特性、機械特性、保存安定性等のバランスにも優れた層間絶縁膜用材料を提供することを目的とする。以下、本発明を詳細に説明する。

【0005】 本発明は、(A) シラン化合物が下記一般式(1)で表される化合物



(R¹は水素原子、フッ素原子または1価の有機基を示し、R²は1価の有機基を示し、aは0～2の整数を表す。) および下記一般式(2)で表される化合物

は1～6を、dは0または1を示す。) からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物の加水分解物および縮合物もしくはいずれか一方、(B) 潜在性塩基触媒ならびに(C) 前記(A) 成分に相溶または分散し、沸点ま

たは分解温度が250～450℃である化合物を含むことを特徴とする膜形成用組成物、該膜を用いた膜の製造方法および膜を提供するものである。

【0006】(A)成分

上記一般式(1)において1価の有機基としては、アルキル基、アリール基、アリル基、グリシジル基などを挙げることができる。ここで、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などが挙げられ、好ましくは炭素数1～5であり、これらのアルキル基は鎖状でも、分岐していてもよく、さらに水素原子がフッ素原子などに置換されていてもよい。一般式(1)においてアリール基としてはフェニル基、ナフチル基などを挙げることができる。一般式(1)で表される化合物の具体例としては、上記一般式(1)におけるn=0の化合物としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-n-プロポキシシラン、テトラ-iso-プロポキシシラン、テトラ-n-ブトキシシラン、テトラ-sec-ブトキシシラン、テトラ-tert-ブトキシシラン、テトラフェノキシシランなどを挙げることができる。上記一般式(1)におけるn=1の化合物の具体例としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリ-n-プロポキシシラン、メチルトリ-iso-プロポキシシラン、メチルトリ-n-ブトキシシラン、メチルトリ-sec-ブトキシシラン、メチルトリ-tert-ブトキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリ-n-プロポキシシラン、エチルトリ-iso-プロポキシシラン、エチルトリ-n-ブトキシシラン、エチルトリ-sec-ブトキシシラン、エチルトリ-tert-ブトキシシラン、エチルトリフェノキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、n-プロピルトリ-n-プロポキシシラン、n-プロピルトリ-iso-プロポキシシラン、n-プロピルトリ-n-ブトキシシラン、n-プロピルトリ-sec-ブトキシシラン、n-プロピルトリ-tert-ブトキシシラン、n-プロピルトリフェノキシシラン、i-プロピルトリメトキシシラン、i-プロピルトリエトキシシラン、i-プロピルトリ-n-プロポキシシラン、i-プロピルトリ-iso-プロポキシシラン、i-プロピルトリ-n-ブトキシシラン、i-プロピルトリ-sec-ブトキシシラン、i-プロピルトリ-tert-ブトキシシラン、i-プロピルトリフェノキシシラン、n-ブチルトリメトキシシラン、n-ブチルトリエトキシシラン、n-ブチルトリ-n-プロポキシシラン、n-ブチルトリ-iso-プロポキシシラン、n-ブチルトリ-n-ブトキシシラン、n-ブチルトリ-sec-ブトキシシラン、n-ブチルトリ-tert-ブトキシシラン、n-ブチルトリフェノキシシラン、sec-ブチルトリメトキシシラン、sec-ブチル-i-

トリエトキシシラン、sec-ブチルトリ-n-プロポキシシラン、sec-ブチルトリ-iso-プロポキシシラン、sec-ブチルトリ-n-ブトキシシラン、sec-ブチルトリ-sec-ブトキシシラン、sec-ブチルトリ-tert-ブトキシシラン、sec-ブチルトリフェノキシシラン、t-ブチルトリメトキシシラン、t-ブチルトリエトキシシラン、t-ブチルトリ-n-プロポキシシラン、t-ブチルトリ-iso-プロポキシシラン、t-ブチルトリ-n-ブトキシシラン、t-ブチルトリ-sec-ブトキシシラン、t-ブチルトリ-tert-ブトキシシラン、t-ブチルトリフェノキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリ-n-プロポキシシラン、フェニルトリ-iso-プロポキシシラン、フェニルトリ-n-ブトキシシラン、フェニルトリ-sec-ブトキシシラン、フェニルトリ-tert-ブトキシシラン、フェニルトリフェノキシシランなどを、上記一般式(1)におけるn=2の化合物の具体例としては、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジ-n-プロポキシシラン、ジメチルジ-iso-プロポキシシラン、ジメチルジ-n-ブトキシシラン、ジメチルジ-sec-ブトキシシラン、ジメチルジ-tert-ブトキシシラン、ジメチルジフェノキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジ-n-プロポキシシラン、ジエチルジ-iso-プロポキシシラン、ジエチルジ-n-ブトキシシラン、ジエチルジ-sec-ブトキシシラン、ジエチルジ-tert-ブトキシシラン、ジエチルジフェノキシシラン、ジ-n-プロピルジメトキシシラン、ジ-n-プロピルジエトキシシラン、ジ-n-プロピルジ-n-プロポキシシラン、ジ-n-プロピルジ-iso-プロポキシシラン、ジ-n-プロピルジ-n-ブトキシシラン、ジ-n-プロピルジ-sec-ブトキシシラン、ジ-n-プロピルジ-tert-ブトキシシラン、ジ-n-プロピルジフェノキシシラン、ジ-iso-プロピルジメトキシシラン、ジ-iso-プロピルジエトキシシラン、ジ-iso-プロピルジ-n-プロポキシシラン、ジ-iso-プロピルジ-iso-プロポキシシラン、ジ-iso-プロピルジ-n-ブトキシシラン、ジ-iso-プロピルジ-sec-ブトキシシラン、ジ-iso-プロピルジ-tert-ブトキシシラン、ジ-iso-プロピルジフェノキシシラン、ジ-n-ブチルジメトキシシラン、ジ-n-ブチルジエトキシシラン、ジ-n-ブチルジ-n-プロポキシシラン、ジ-n-ブチルジ-iso-プロポキシシラン、ジ-n-ブチルジ-n-ブトキシシラン、ジ-n-ブチルジ-sec-ブトキシシラン、ジ-n-ブチルジ-tert-ブトキシシラン、ジ-n-ブチルジフェノキシシラン、ジ-sec-ブチルジメト

キシシラン、ジ-sec-ブチルジエトキシシラン、ジ-sec-ブチルジ-n-プロポキシシラン、ジ-sec-ブチルジ-isopropoxyキシシラン、ジ-sec-ブチルジ-n-ブトキシシラン、ジ-sec-ブチルジ-sec-ブトキシシラン、ジ-sec-ブチルジ-tert-ブトキシシラン、ジ-sec-ブチルジ-フェノキシシラン、ジ-tert-ブチルジメトキシシラン、ジ-tert-ブチルジエトキシシラン、ジ-tert-ブチルジ-n-プロポキシシラン、ジ-tert-ブチルジ-isopropoxyキシシラン、ジ-tert-ブチルジ-n-ブトキシシラン、ジ-tert-ブチルジ-sec-ブトキシシラン、ジ-tert-ブチルジ-tert-ブトキシシラン、ジ-tert-ブチルジ-フェノキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ジフェニルジ-n-プロポキシシラン、ジフェニルジ-isopropoxyキシシラン、ジフェニルジ-n-ブトキシシラン、ジフェニルジ-sec-ブトキシシラン、ジフェニルジ-tert-ブトキシシラン、ジフェニルジフェノキシシラン、ジビニルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、γ-トリフロロプロピルトリメトキシシランなどを挙げることができる。これらは1種あるいは2種以上を同時に使用しても良い。

【0007】上記一般式(1)で表される化合物の中では、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシランなどのテトラアルコキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、などのアルキルトリアルコキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジメトキシシランなどのジアルキルジアルコキシシランが好ましい。上記一般式(2)において、1価の有機基としては、先の一般式(1)と同様な有機基を挙げることができる。また、一般式(2)のR'である2価の有機基としては、メチレン基、炭素数2~6のアルキレン基などを挙げることができる。一般式(2)のうち、R'が酸素原子の化合物としては、ヘキサメトキシジシロキサン、ヘキサエトキシジシロキサン、ヘキサフェノキシジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタメトキシ-3-メチルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタエトキシ-3-メチルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタメトキシ-3-フェニルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタエトキシ-3-フェニルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメトキシ-1, 3-ジメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラエトキシ-1, 3-ジメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメトキシ-1, 3-ジフェニルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラエトキシ-1, 3-ジフェニル

ジシロキサン、1, 1, 3-トリメトキシ-1, 3, 3-トリメチルジシロキサン、1, 1, 3-トリエトキシ-1, 3, 3-トリメチルジシロキサン、1, 1, 3-トリメトキシ-1, 3, 3-トリフェニルジシロキサン、1, 1, 3-トリエトキシ-1, 3, 3-トリフェニルジシロキサン、1, 3-ジメトキシ-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ジエトキシ-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ジメトキシ-1, 1, 3, 3-テトラフェニルジシロキサン、1, 3-ジエトキシ-1, 1, 3, 3-テトラフェニルジシロキサンなどを挙げることができる。これらのうち、ヘキサメトキシジシロキサン、ヘキサエトキシジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメトキシ-1, 3-ジメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラエトキシ-1, 3-ジメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメトキシ-1, 3-ジフェニルジシロキサン、1, 3-ジメトキシ-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ジエトキシ-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ジメトキシ-1, 1, 3, 3-テトラフェニルジシロキサン、1, 3-ジエトキシ-1, 1, 3, 3-テトラフェニルジシロキサンなどを、好ましい例として挙げることができる。一般式(2)においてdが0の化合物としては、ヘキサメトキシシラン、ヘキサエトキシシラン、ヘキサフェノキシシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタメトキシ-2-メチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタエトキシ-2-メチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタメトキシ-2-フェニルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタエトキシ-2-フェニルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラメトキシ-1, 2-ジメチルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラエトキシ-1, 2-ジメチルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラメトキシ-1, 2-ジフェニルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラエトキシ-1, 2-ジフェニルジシラン、1, 1, 2-トリメトキシ-1, 2, 2-トリメチルジシラン、1, 1, 2-トリエトキシ-1, 2, 2-トリメチルジシラン、1, 1, 2-トリメトキシ-1, 2, 2-トリフェニルジシラン、1, 1, 2-トリエトキシ-1, 2, 2-トリフェニルジシラン、1, 2-ジメトキシ-1, 1, 2, 2-テトラメチルジシラン、1, 2-ジエトキシ-1, 1, 2, 2-テトラメチルジシラン、1, 2-ジメトキシ-1, 1, 2, 2-テトラフェニルジシラン、1, 2-ジエトキシ-1, 1, 2, 2-テトラフェニルジシランなどを、一般式(2)においてR'が-(CH₂)_n-で表される基の化合物としては、ビス(ヘキサメトキシシリル)メタン、ビス(ヘキサエトキシシリル)メタン、ビス(ヘキサフェノキシシリル)メタン、ビス(ジメトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジエトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジメトキシフェニルシリル)メタン、ビス(ジエトキシフェニルシリル)メタ

ン、ビス(メトキシジメチルシリル)メタン、ビス(エトキシジメチルシリル)メタン、ビス(メトキシジフェニルシリル)メタン、ビス(エトキシジフェニルシリル)メタン、ビス(ヘキサメトキシシリル)エタン、ビス(ヘキサエトキシシリル)エタン、ビス(ヘキサフェノキシシリル)エタン、ビス(ジメトキシメチルシリル)エタン、ビス(ジエトキシメチルシリル)エタン、ビス(ジメトキシフェニルシリル)エタン、ビス(ジエトキシフェニルシリル)エタン、ビス(メトキシジメチルシリル)エタン、ビス(エトキシジメチルシリル)エタン、ビス(メトキシジフェニルシリル)エタン、ビス(エトキシジフェニルシリル)エタン、1, 3-ビス(ヘキサメトキシシリル)プロパン、1, 3-ビス(ヘキサエトキシシリル)プロパン、1, 3-ビス(ヘキサフェノキシシリル)プロパン、1, 3-ビス(ジメトキシメチルシリル)プロパン、1, 3-ビス(ジエトキシメチルシリル)プロパン、1, 3-ビス(ジメトキシフェニルシリル)プロパン、1, 3-ビス(ジエトキシフェニルシリル)プロパン、1, 3-ビス(メトキシジメチルシリル)プロパン、1, 3-ビス(エトキシジメチルシリル)プロパン、1, 3-ビス(メトキシジフェニルシリル)プロパン、1, 3-ビス(エトキシジフェニルシリル)プロパンなどを挙げることができる。これらのうち、ヘキサメトキシジシラン、ヘキサエトキシジシラン、ヘキサフェノキシジシラン、1, 1, 2, 2-テトラメトキシ-1, 2-ジメチルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラエトキシ-1, 2-ジメチルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラメトキシ-1, 2-ジフェニルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラエトキシ-1, 2-ジフェニルジシラン、1, 2-ジメトキシ-1, 1, 2, 2-テトラメチルジシラン、1, 2-ジエトキシ-1, 1, 2, 2-テトラメチルジシラン、1, 2-ジメトキシ-1, 1, 2, 2-テトラフェニルジシラン、1, 2-ジエトキシ-1, 1, 2, 2-テトラフェニルジシラン、ビス(ヘキサメトキシシリル)メタン、ビス(ヘキサエトキシシリル)メタン、ビス(ジメトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジエトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジメトキシフェニルシリル)メタン、ビス(ジエトキシフェニルシリル)メタン、ビス(メトキシジメチルシリル)メタン、ビス(エトキシジメチルシリル)メタン、ビス(メトキシジフェニルシリル)メタン、ビス(エトキシジフェニルシリル)メタンを、好ましい例として挙げることができる。

【0008】本発明の膜形成用組成物において、上記一般式(1)で表される化合物および一般式(2)で表される化合物は2種以上組み合わせ使用することが好ましく、特にテトラアルコキシシラン、アルキルトリアルコキシシラン、ジアルキルジアルコキシシランの3種を組み合わせ使用することが耐熱性、誘電特性、機械特性の点で特に好ましい。本発明において、テトラアルコ

キシシラン/アルキルトリアルコキシシラン/ジアルキルアルコキシシランの使用割合は、10~70/100~0/0~30が好ましい。また、上記一般式(1)で表される化合物および一般式(2)で表される化合物を加水分解、部分縮合させる際に、R' O-、R' O-およびR' O-で表される基1モル当たり、0.3~5.0モルの水を用いることが好ましく、0.5~2.0モルの水を加えることが特に好ましい。添加する水の量が0.3~5.0モルの範囲内の値であれば、塗膜の均一性が低下するおそれがなく、また、膜形成用組成物の保存安定性が低下するおそれもないためである。

(A)成分が一般式(1)で表される化合物および一般式(2)で表される化合物からなる群から選ばれる化合物の部分縮合物である場合には、ポリスチレン換算重量平均分子量で500~100000であることが好ましい。

【0009】(B)成分

本発明において使用することのできる潜在性塩基触媒とは外部の刺激により塩基を発生することができるが、外部刺激としては紫外線や熱が好ましい。潜在性塩基触媒としては、オルトニトロベンジルカルバメート類、 α 、 α -ジメチル-3, 5-ジメトキシベンジルカルバメート類、アシルオキシイミノ類などを例示することができる。また、光により発生する塩基としてはヒドラジン、テトラメチレンジアミン、トルエンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ヘキサメチルテトラアミン、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、デシルアミン、セチルアミン、ビベリジン、ビベラジンなどが挙げられる。さらに具体的には[[(2-ニトロベンジル) オキシ] カルボニル] メチルアミン、[[(2-ニトロベンジル) オキシ] カルボニル] プロピルアミン、[[(2-ニトロベンジル) オキシ] カルボニル] ヘキシルアミン、[[(2-ニトロベンジル) オキシ] カルボニル] シクロヘキシルアミン、[[(2-ニトロベンジル) オキシ] カルボニル] アニリン、[[(2-ニトロベンジル) オキシ] カルボニル] ビベリジン、[[(2-ニトロベンジル) オキシ] カルボニル] ヘキサメチレンジアミン、[[(2-ニトロベンジル) オキシ] カルボニル] フェニレンジアミン、[[(2-ニトロベンジル) オキシ] カルボニル] トルエンジアミン、[[(2-ニトロベンジル) オキシ] カルボニル] ジアミノジフェニルメタン、[[(2-ニトロベンジル) オキシ] カルボニル] ビベラジン、[[(2, 6-ジニトロベンジル) オキシ] カルボニル] メチルアミン、[[(2, 6-ジニトロベンジル) オキシ] カルボニル] プロピルアミン、[[(2, 6-ジニトロベンジル) オキシ] カルボニル] ヘキシルアミン、[[(2, 6-ジニトロベンジル) オキシ] カルボニル] シクロヘキシルアミン、[[(2, 6-ジニトロ

ベンジル)オキシ]カルボニル]アニリン、[[(2、6-ジニトロベンジル)オキシ]カルボニル]ピペリジン、[[(2、6-ジニトロベンジル)オキシ]カルボニル]ヘキサメチレンジアミン、[[(2、6-ジニトロベンジル)オキシ]カルボニル]フェニレンジアミン、[[(2、6-ジニトロベンジル)オキシ]カルボニル]トルエンジアミン、[[(2、6-ジニトロベンジル)オキシ]カルボニル]ジアミノジフェニルメタン、[[(2、6-ジニトロベンジル)オキシ]カルボニル]ビペラジン、[[(α、α-ジメチル-3、5-ジメトキシベンジル)オキシ]カルボニルメチルアミン、[[(α、α-ジメチル-3、5-ジメトキシベンジル)オキシ]カルボニルプロピルアミン、[[(α、α-ジメチル-3、5-ジメトキシベンジル)オキシ]カルボニルヘキシルアミン、[[(α、α-ジメチル-3、5-ジメトキシベンジル)オキシ]カルボニルシクロヘキシルアミン、[[(α、α-ジメチル-3、5-ジメトキシベンジル)オキシ]カルボニルアニリン、[[(α、α-ジメチル-3、5-ジメトキシベンジル)オキシ]カルボニルピペリジン、[[(α、α-ジメチル-3、5-ジメトキシベンジル)オキシ]カルボニルヘキサメチレンジアミン、[[(α、α-ジメチル-3、5-ジメトキシベンジル)オキシ]カルボニルフェニレンジアミン、[[(α、α-ジメチル-3、5-ジメトキシベンジル)オキシ]カルボニルトルエンジアミン、[[(α、α-ジメチル-3、5-ジメトキシベンジル)オキシ]カルボニルジアミノジフェニルメタン、[[(α、α-ジメチル-3、5-ジメトキシベンジル)オキシ]カルボニルビペラジン、プロピオニルアセトフェノンオキシム、プロピオニルベンゾフェノンオキシム、プロピオニルアセトンオキシム、ブチリルアセトフェノンオキシム、ブチリルベンゾフェノンオキシム、ブチリルアセトンオキシム、アジボイルアセトフェノンオキシム、アジボイルベンゾフェノンオキシム、アジボイルアセトンオキシム、アクロイルアセトフェノンオキシム、アクロイルベンゾフェノンオキシム、アクロイルアセトンオキシムなどが挙げられる。中でも

[[(2-ニトロベンジル)オキシ]カルボニル]シクロヘキシルアミン、[[(2-ニトロベンジル)オキシ]カルボニル]ヘキサメチレンジアミン、[[(α、α-ジメチル-3、5-ジメトキシベンジル)オキシ]カルボニルヘキサメチレンジアミンが挙げられる。また、必要に応じて増感剤を添加することもできる。(B)成分の使用量は、(A)成分(完全加水分解縮合物換算)100重量部に対して、通常0.001~50重量部、好ましくは0.01~20重量部である。なお、本発明において完全加水分解縮合物とは、(A)成分中の-O^R¹、-OR⁴、-OR⁵で表される基が100%加水加水分解してOH基となり、完全に縮合したものを示す。

【0010】(C)成分

本発明において前記(A)成分に相溶または分散し、沸点または分解温度が250~450℃である化合物としては①ポリアルキレンオキサイド構造を有する化合物、②(メタ)アクリレート系重合体、③ポリエステル、④ポリカーボネート、⑤ポリアンhydrideなどを挙げることができる。本発明において、沸点および分解温度とは1気圧下での温度を示す。

①ポリアルキレンオキサイド構造を有する化合物

ここで、ポリアルキレンオキサイド構造としてはポリエチレンオキサイド構造、ポリプロピレンオキサイド構造、ポリテトラメチレンオキサイド構造、ポリブチレンオキサイド構造などが挙げられる。具体的には、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステロールエーテル、ポリオキシエチレンラノリン誘導体、アルキルフェノールホルマリン縮合物の酸化エチレン誘導体、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマー、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテルなどのエーテル型化合物、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸アルカノールアミド硫酸塩などのエーテルエステル型化合物、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、エチレングリコール脂肪酸エステル、脂肪酸モノグリセリド、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステルなどのエーテルエステル型化合物などを挙げることができる。(C)成分としては、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマーなどのポリオキシアルキレンブロックコポリマーが好ましい。ポリオキシチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマーとしては下記のようなブロック構造を有する化合物が挙げられる。

- (A) n - (B) m -

- (A) n - (B) m - (A) l -

(式中、Aは-CH₂CH₂O-で表される基を、Bは-CH₂CH(CH₃)O-で表される基を示し、nは1~90、mは10~99、lは0~90の数を示す)

【0011】②(メタ)アクリレート系重合体

本発明においてアクリル系重合体を構成するアクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステルとしては、アクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステル、アクリル酸アルコキシアルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルコキシアルキルエステルなどを挙げることができる。アクリル酸アルキルエステルとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ベンチル、アクリル酸ヘキシルなどの炭素数

1～6のアルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステルとしては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸ペンチル、メタクリル酸ヘキシルなどの炭素数1～6のアルキルエステル、アクリル酸アルコキシアルキルエステルとしては、アクリル酸メトキシメチル、アクリル酸エトキシエチル、メタクリル酸アルコキシアルキルエステルとしては、メタクリル酸メトキシメチル、メタクリル酸エトキシエチルなどを挙げることができる。これらの中でも、メタクリル酸アルキルエステルを使用することが好ましく、特にメタクリル酸エチル、メタクリル酸イソブチルなどを使用することが好ましい。

【0012】本発明において、アクリル系重合体は上記モノマーにアルコキシシリル基を有するモノマーを共重合してなることが好ましい。アルコキシシリル基を有するモノマーとしては、メタクリル酸3-(トリメトキシシリル)プロピル、メタクリル酸3-(トリエトキシシリル)プロピル、メタクリル酸3-[トリ(メトキシエトキシ)シリル]プロピル、メタクリル酸3-(メチルジメトキシシリル)プロピル、メタクリル酸3-(メチルジエトキシシリル)プロピルなどを挙げることができる。アルコキシシリル基を有するモノマーはアクリル系重合体を構成する全モノマーに通常、0.5～10モル%、好ましくは1～7モル%の割合で含まれる。本発明においてアクリル系重合体は、上記アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルおよびアルコキシシリル基を有するモノマー以外のラジカル重合性モノマーを40モル%以下共重合していてもよい。ラジカル重合性モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸などの不飽和カルボン酸、N、N-ジメチルアクリルアミド、N、N-ジメチルメタクリルアミドなどの不飽和アミド、アクリロニトリルなどの不飽和ニトリル、メチルビニルケトンなどの不飽和ケトン、スチレン、 α -メチルスチレンなどの芳香族化合物などを挙げることができる。本発明において、アクリル系重合体のポリスチレン換算数平均分子量は1000～100000、好ましくは1000～20,000である。

③ポリエステル

ヒドロキシカルボン酸の重縮合物、ラク톤の開環重合物、脂肪族ポリオールと脂肪族ポリカルボン酸との重縮合物などを挙げることができる。

④ポリカーボネート

ポリエチレンカーボネート、ポリプロピレンカーボネート、ポリトリメチレンカーボネート、ポリテトラメチレンカーボネート、ポリペンタメチレンカーボネート、ポリヘキサメチレンカーボネートなどの炭酸とアルキレングリコールの重縮合物を挙げることができる。

⑤ポリアンハイドライド

ポリマロニルオキシド、ポリアジポイルオキシド、ポリビメロイルオキシド、ポリスベロイルオキシド、ポリアゼライルオキシド、ポリセバコイルオキシドなどのジカルボン酸の重縮合物などを挙げることができる。また、(B)成分としてはその他にも、ポリ(N-ビニルアセトアミド)、ポリ(N-ビニルピロリドン)、ポリ(2-メチル-2-オキサゾリン)、ポリ(N,N-ジメチルアクリルアミド)などのビニルアミド系重合体、ポリスチレン、ポリメチルスチレン、ポリ α -メチルスチレンなどのスチレン系重合体なども挙げることができる。

【0013】本発明において、(C)成分としては①アルキレンオキサイド構造を有する化合物または②アクリレート系重合体を使用することが好ましく、特に①アルキレンオキサイド構造を有する化合物を使用することが好ましい。(C)成分の使用量は、(A)成分に対して通常1～80重量%、好ましくは5～65重量%である。(C)成分の使用割合が1重量%以下では、誘電率を下げる効果は小さく、80重量%以上では機械的強度が低下する。

【0014】(D)成分

本発明では、通常上記成分を有機溶媒に溶解して使用する。本発明で使用される有機溶媒としては、本発明に使用する有機溶剤としては、例えばn-ペンタン、i-ペンタン、n-ヘキサン、i-ヘキサン、n-ヘプタン、i-ヘプタン、2,2,4-トリメチルペンタン、n-オクタン、i-オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂肪族炭化水素系溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、トリメチルベンゼン、メチルエチルベンゼン、n-プロピルベンゼン、i-プロピルベンゼン、ジエチルベンゼン、i-ブチルベンゼン、トリエチルベンゼン、ジ-i-プロピルベンゼン、n-アミルナフタレン、トリメチルベンゼン等の芳香族炭化水素系溶媒；メタノール、エタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、n-ブタノール、i-ブタノール、sec-ブタノール、t-ブタノール、n-ペンタノール、i-ペンタノール、2-メチルブタノール、sec-ペンタノール、t-ペンタノール、3-メトキシブタノール、n-ヘキサノール、2-メチルペンタノール、sec-ヘキサノール、2-エチルブタノール、sec-ヘプタノール、ヘプタノール-3、n-オクタノール、2-エチルヘキサノール、sec-オクタノール、n-ノニルアルコール、2,6-ジメチルヘプタノール-4、n-デカノール、sec-ウンデシルアルコール、トリメチルノニルアルコール、sec-テトラデシルアルコール、sec-ヘプタデシルアルコール、フェノール、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、3,3,5-トリメチルシクロヘキサノール、ベンジルアルコール、フェニルメチルカルビノール、ジアセトンアルコール、クレゾール等のモノアルコール系溶媒；エチレングリコール、1,2-プロピレン

グリコール、1, 3-ブチレングリコール、ペンタンジオール-2, 4, 2-メチルペンタンジオール-2, 4, ヘキサジオール-2, 5, ヘプタンジオール-2, 4, 2-エチルヘキサジオール-1, 3, ジエチレングリコール、ジブチレングリコール、トリエチレングリコール、トリブチレングリコール、グリセリン等の多価アルコール系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチル-n-プロピルケトン、メチル-n-ブチルケトン、ジエチルケトン、メチル-i-ブチルケトン、メチル-n-ペンチルケトン、エチル-n-ブチルケトン、メチル-n-ヘキシルケトン、ジ-i-ブチルケトン、トリメチルノナノン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、2, 4-ペンタンジオン、アセトニルアセトン、ジアセトンアルコール、アセトフェノン、フェンチン等のケトン系溶媒；エチルエーテル、i-プロピルエーテル、n-ブチルエーテル、n-ヘキシルエーテル、2-エチルヘキシルエーテル、エチレンオキシド、1, 2-プロピレンオキシド、ジオキソラン、4-メチルジオキソラン、ジオキサン、ジメチルジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノ-2-エチルブチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-ヘキシルエーテル、エトキシトリグリコール、テトラエチレングリコールジ-n-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジブチレングリコールモノメチルエーテル、ジブチレングリコールモノエチルエーテル、トリブチレングリコールモノメチルエーテル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒；ジエチルカーボネート、酢酸メチル、酢酸エチル、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、酢酸n-プロピル、酢酸i-ブチル、酢酸n-ブチル、酢酸i-ブチル、酢酸sec-ブチル、酢酸n-ペンチル、酢酸sec-ペンチル、酢酸3-メトキシブチル、酢酸メチルペンチル、酢酸2-エチルブチル、酢酸2-エチルヘキシル、酢酸ベンジル、酢酸シクロヘキシル、酢酸メチルシクロヘキシル、酢酸n-ノニル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、酢酸エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコール

モノメチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノプロピルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノブチルエーテル、酢酸ジブチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジブチレングリコールモノエチルエーテル、ジ酢酸グリコール、酢酸メトキシトリグリコール、プロピオン酸エチル、プロピオン酸n-ブチル、プロピオン酸i-アミル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸ジ-n-ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸n-ブチル、乳酸n-アミル、マロン酸ジエチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル等のエステル系溶媒；N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルプロピオンアミド、N-メチルピロリドン等の含窒素系溶媒；硫化ジメチル、硫化ジエチル、チオフェン、テトラヒドロチオフェン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、1, 3-プロパンスルホン等の含硫黄系溶媒等を挙げることができる。これらは1種あるいは2種以上を混合して使用することができる。本発明においては、沸点が250℃未満の有機溶媒を使用することが特に好ましく、具体的にはメタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール、エチレングリコール、グリセリン等の多価アルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジブチレングリコールモノエチルエーテル等のグリコールエーテル溶媒、エチレングリコールモノメチルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、エチレングリコールジアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート等のグリコールアセテートエーテル溶媒、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン等のアミド系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセチルアセトン、メチルアミルケトン等のケトン系溶媒、乳酸エチル、メトキシメチルプロピオネート、エトキシエチルプロピオネート等のカルボン酸エステル系溶媒等の1種単独または2種以上の組み合わせを挙げることができる。

【0015】本発明において有機溶媒の使用量は、(A)成分、(B)成分および(C)成分の総重量の0.3~2.5倍量(重量)の範囲である。

【0016】(E)成分

本発明においては、上記(A)~(D)成分以外に触媒を使用することもできる。触媒としては、有機酸、無機酸、有機塩、無機塩、金属キレートなどを挙げることが

できる。有機酸としては、例えば酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、シュウ酸、マレイン酸、メチルマロン酸、アジピン酸、セバシン酸、没食子酸、酪酸、メリット酸、アラキドン酸、ミキミ酸、2-エチルヘキサン酸、オレイン酸、ステアリン酸、リノール酸、リノレイン酸、サリチル酸、安息香酸、p-アミノ安息香酸、p-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、ギ酸、マロン酸、スルホン酸、フタル酸、フマル酸、クエン酸、酒石酸等を挙げることができる。無機酸としては、例えば塩酸、硝酸、硫酸、フッ酸、リン酸等を挙げることができる。有機塩としては、例えばピリジン、ピロール、ピペラジン、ピロリジン、ピペリジン、ピコリン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジメチルモノエタノールアミン、モノメチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジアザビシクロオクラン、ジアザビシクロノナン、ジアザビシクロウンデセン、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド等を挙げることができる。無機塩としては、例えばアンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化バリウム、水酸化カルシウム等を挙げることができる。また、本発明の組成物には金属キレート化合物を使用することもできる。金属キレート化合物としては、例えばトリエトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリー-n-プロポキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリー-i-プロポキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリー-n-ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリー-s e c-ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリー-t-ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、ジエトキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ-n-プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ-i-プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ-n-ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ-s e c-ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ-t-ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、モノエトキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ-n-プロポキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ-i-プロポキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ-n-ブトキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ-s e c-ブトキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ-t-ブトキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、テトラキス(アセチルアセトナート)チタン、トリエトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリー-n-プロポキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリー-i-プロポキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリー-n-ブトキシ・モノ

(エチルアセトアセテート)チタン、トリー-s e c-ブトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリー-t-ブトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、ジエトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、ジ-n-プロポキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、ジ-i-プロポキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、ジ-n-ブトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、ジ-s e c-ブトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、ジ-t-ブトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、モノエトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ-n-プロポキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ-i-プロポキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ-n-ブトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ-s e c-ブトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ-t-ブトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、テトラキス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ(アセチルアセトナート)トリス(エチルアセトアセテート)チタン、ビス(アセチルアセトナート)ビス(エチルアセトアセテート)チタン、トリス(アセチルアセトナート)モノ(エチルアセトアセテート)チタン、等のチタンキレート化合物；トリエトキシ・モノ(アセチルアセトナート)ジルコニウム、トリー-n-プロポキシ・モノ(アセチルアセトナート)ジルコニウム、トリー-i-プロポキシ・モノ(アセチルアセトナート)ジルコニウム、トリー-n-ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)ジルコニウム、トリー-s e c-ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)ジルコニウム、トリー-t-ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)ジルコニウム、ジエトキシ・ビス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、ジ-n-プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、ジ-i-プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、ジ-n-ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、ジ-s e c-ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、ジ-t-ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、モノエトキシ・トリス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、モノ-n-プロポキシ・トリス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、モノ-i-プロポキシ・トリス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、モノ-n-ブトキシ・トリス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、モノ-s e c-ブトキシ・トリス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、モノ-t-ブトキシ・トリス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、テトラキス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、トリエトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、トリー-n-プロポキシ・モノ(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、トリー-i-プロポキシ・モノ(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、トリー-n-ブトキシ・モノ

-n-ブトキシ・モノ（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、トリ-sec-ブトキシ・モノ（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、トリ-n-ブトキシ・モノ（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ジエトキシ・ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ジ-n-プロポキシ・ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ジ-i-プロポキシ・ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ジ-n-ブトキシ・ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ジ-sec-ブトキシ・ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ジ-t-ブトキシ・ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノエトキシ・トリ（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノ-n-プロポキシ・トリ（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノ-i-プロポキシ・トリ（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノ-n-ブトキシ・トリ（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノ-sec-ブトキシ・トリ（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノ-t-ブトキシ・トリ（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、テトラキス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノ（アセチルアセトナート）トリ（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ビス（アセチルアセトナート）ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、トリ（アセチルアセトナート）モノ（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、等のジルコニウムキレート化合物；トリ（アセチルアセトナート）アルミニウム、トリ（エチルアセトアセテート）アルミニウム等のアルミニウムキレート化合物；などを挙げることができる。

【0017】本発明の組成物は上記（A）～（C）成分および必要に応じて他の成分を混合することにより製造することができる。なお、（B）成分は本発明の組成物を用いて膜を形成するには、まず本発明の組成物を基板に塗布し、塗膜を形成する。ここで、本発明の組成物を塗布することができる基板としては半導体、ガラス、セラミックス、金属などが挙げられ、塗布方法としてはスピンコート、ディッピング、ローラーブレードなどが挙げられる。形成する塗膜の厚さは、層間絶縁膜の場合で通常0.2～20μmである。ついで、形成された塗膜を加熱し、溶媒を除去するが50～150℃、30秒～10分で行うのが好ましい。ついで、露光機を用い波長200～400nm、50～2000mJの光を照射してもよく、（C）成分が分解しない範囲で、必要に応じて50～200℃、30秒～10分のポストエクスポージャーベークを加えてもよい。本発明では、（A）成分の硬化膜が細孔を有するように塗膜の加熱条件を選定する必要がある。この加熱方法としては、形成した塗膜を前記（C）成分の分解温度未満の温度で加熱して（A）成分を一部硬化させ、ついで前記（C）成分の分解温度以上の温度から最終硬化温度まで加熱し、多孔性の硬化

物とする方法などが挙げられる。また、上記の（A）成分の硬化速度と（C）成分の分解速度を制御するため、必要に応じて、段階的に加熱したり、窒素、空気、酸素、減圧などの雰囲気を選択することができる。通常、（C）成分の分解温度は250～450℃であるので、塗膜は最終的にはこの温度以上に加熱される工程を含む。該工程は減圧状態もしくは不活性ガス下で行われるのが好ましい。本発明の組成物を本発明の方法によって加熱して得られた膜は、膜密度0.3～1.2g/cm³であり、空孔を有する場合には孔径が10nm以下である。また膜の誘電率は、通常、2.6～1.2である。本発明の膜は、絶縁膜として好適であり、特に高集積回路の層間絶縁膜に適している。

【0018】

【実施例】以下、この発明の実施の形態を、実施例に基づいて説明する。但し、以下の記載は、本発明の態様例を概括的に示すものであり、特に理由なく、かかる記載により本発明は限定されるものではない。また、実施例および比較例中の部および％は、特記しない限り、それぞれ重量部および重量％であることを示している。

【0019】実施例1

（1）テトラメトキシシラン140.5g、メチルトリメトキシシラン182.7g、ジメチルジメトキシシラン56.0g、プロピレングリコールモノプロピルエーテル394.0gの混合溶液に、マレイン酸10.0gを水116.8gに溶かした水溶液を室温で1時間かけて滴下した。混合物の滴下終了後さらに60℃で1時間反応させた後、減圧下で生成メタノールを留去することによりポリシロキサンゾルを得た。

（2）上記（1）で得たポリシロキサンゾル100g、ポリエチレンオキシドブロッカーポリプロピレンオキシドブロッカーポリエチレンオキシドブロック共重合体（三洋化成社製ニュポールPE61）8.9g、プロピオニルアセトフェノンオキシム3.0gおよびN-フェニルグリシン0.75gを添加し、得られた混合物を8インチシリコンウェハ上にスピンコート法により塗布し、80℃で5分間、ついで365nmの紫外線を300mJ/cm²照射し、200℃、窒素下で5分間加熱した後、さらに425℃で1時間加熱し、無色透明の膜を形成した。さらに、得られた膜を下記のとおり評価した。結果を表1に示す。（膜形成用組成物の評価）

【0020】1. 誘電率

得られた膜に対して蒸着法によりアルミニウム電極パターンを形成させ誘電率測定用サンプルを作成した。該サンプルを周波数100kHzの周波数で以て、横河・ヒューレットパッカード（株）製HP16451B電極およびHP4284AプレジジョンLCRメータを用いてCV法により当該塗膜の誘電率を測定した。結果を表1に示す。

2. 保存安定性

25℃で3ヶ月保存した膜形成用組成物を、実施例1の方法で成膜した。このようにして得られた塗膜の膜厚を、光学式膜厚計(Rudolph Technologies社製、Spectral Laser 200)を用いて測定した。また、同様にして保存前の塗膜の膜厚を測定し、下式により求めた膜厚増加率により、保存安定性を評価した。

膜厚増加率(%) = $\frac{(\text{保存後の膜厚}) - (\text{保存前の膜厚})}{(\text{保存前の膜厚})} \times 100$

○: 膜厚変化率 ≤ 10%

△: 10% < 膜厚変化率 ≤ 20%

×: 20% < 膜厚変化率

【0021】3. 膜密度

8インチSiウェハー上に、スピンコート法を用いて組成物試料を塗布し、ホットプレート上で80℃で5分間、200℃で5分間基板を乾燥し、更に450℃の真空オーブン中で450℃で60分基板を焼成した。塗膜の膜厚および面積と塗膜の重量から膜密度を算出した。

4. 弾性率

得られた膜をナノインデンターXP(ナノインストルメンツ社製)を用いて連続剛性測定法により測定した。

5. CMP耐性

得られた膜を以下の条件で研磨した。

スラリー: シリカー過酸化水素系

研磨圧力: 300 g/cm²

研磨時間: 60秒

評価は以下の基準にて行った。

○: 変化なし

△: 一部にはがれやキズがある

×: 全てはがれる

また、研磨速度を以下のように算出した。

研磨速度(オングストローム/分) = $\frac{(\text{初期膜厚}) - (\text{60秒研磨後の膜厚})}{60}$

*【0022】合成例

アクリル系重合体の合成

100mlフラスコにメタクリル酸イソブチル18.32g、メタクリル酸3-(トリメトキシシリル)プロピル1.68g、アゾイソブチロニトリル(AIBN)0.33g、2-メルカプトエタノール0.20gおよび3-メトキシメチルプロピオネート30gを入れ溶解させた。反応系内を窒素ガスで置換したのち、80℃のオイルバスで加熱しながら、7時間攪拌すると粘稠なポリマー溶液が得られた。GPCでポリスチレン換算の平均分子量を測定すると、数平均分子量が4830、重量平均分子量が8900であった。

【0023】実施例2

(1) テトラメトキシシラン91.2g、メチルトリメトキシシラン292.3gプロピレングリコールモノプロピルエーテル387.0gの混合溶液に、マレイン酸10.0gを水119.4gに溶かした水溶液を室温で1時間かけて滴下した。混合物の滴下終了後さらに60℃で1時間反応させた後、減圧下で生成メタノールを留去することによりポリシロキサンゾルを得た。

(2) 上記(1)で得られたシリカゾル100gに合成例で得られたアクリル系重合体溶液21.2g(固形分含量8.5g)を加え60℃で1時間攪拌した。得られた溶液に[[α, α-ジメチル-3, 5-ジメトキシベンジル]オキシ]カルボニル]プロピルアミン3.0gを加え、8インチウェハー上にスピンコートにより塗布し、ホットプレートにより80℃で5分、200℃で5分乾燥したのち真空下425℃で1時間焼成すると透明な塗膜が得られた。実施例1と同様にして評価を行った。結果を表1に示す。

【0024】

【表1】

	実施例1	実施例2
誘電率	2.2	2.3
保存安定性	○	○
膜密度	0.85	0.97
弾性率(GPa)	3.7	3.8
CMP耐性	○	○
研磨速度(A/分)	190	170

*

【0025】

【発明の効果】本発明の組成物を硬化して得られる膜

は、誘電率特性、保存安定性、機械強度に優れる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
H 0 1 L	21/312	H 0 1 L	C
	21/316		H

Fターム (参考) 4J038 CG142 DD002 DE002 DF022
 DL021 DL031 JC32 KA04
 KA06 NA26 PA19
 5F058 AA10 AC03 AC06 AF04 AG01
 AH01 AH02 BA20 BC02 BC04
 BC05 BF46 BH01 BJ01 BJ02